

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-008016

(43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.Cl.

C09J175/04
C09J175/04
B32B 15/08
C09J123/26
// C08G 18/28

(21)Application number : 08-164564

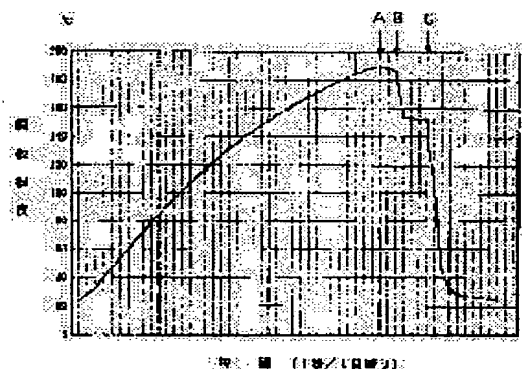
(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1996

(72)Inventor : KUSUMOTO MASAYA
KAGA MAKOTO**(54) ADHESIVE COMPOSITION FOR POLYPROPYLENE-COATED METALLIC PLATE AND ITS PRODUCTION USING THE SAME****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive composition capable of firmly bonding a polypropylene film to a metallic plate according to a low-temperature process so as to enable the retention of a design applied to the surface of the polypropylene film.

SOLUTION: This adhesive composition is obtained by mixing 90-10wt.% thermosetting resin prepared by modifying a reactional product obtained by reacting a diglycidylbisphenol type epoxy resin with a bivalent carboxylic acid and a secondary amine having a primary hydroxyalkyl group by using a blocked isocyanate with 10-90wt.% maleic anhydride-grafted polypropylene powder having 20-100g/230° C.10min melt index.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the adhesives constituent used in order to join a polypropylene film on a metal plate. A (A) diglycidyl bisphenol type epoxy resin (a), The reactant (d) which a divalent carboxylic acid (b) and the secondary amine (c) which has the 1st class hydroxyalkyl radical are made to react, and is obtained As opposed to 90 - 10 % of the weight of thermosetting resin embellished with block isocyanate (e) (B) Adhesives constituent for polypropylene cladding characterized by mixing 10 - 90 % of the weight of maleic anhydride graft polypropylene powder whose melt indexes are 20 - 100 g/230 degree C and, and 10 minutes.

[Claim 2] The adhesives constituent for polypropylene cladding of the carboxyl group of [divalent carboxylic acid (b) according to claim 1 said epoxy resin (a), said divalent carboxylic acid (b), and g Eq (c) of said whose secondary amine are the blending ratio of coal of the amino group of + secondary amine (c) which fills]/[g Eq of glycidyl group of epoxy resin (a)] = 4 / 5 - 6/5. [g·Eq]

[Claim 3] The adhesives constituent for polypropylene cladding according to claim 1 or 2 which said block isocyanate (e) contains by the blending ratio of coal which fills the [number of the 1st class hydroxyls contained in a reactant (d)] / [number of isocyanate radicals of the isolation included in block isocyanate (e)] = 10 / 1 - 1/1.

[Claim 4] The adhesives constituent for polypropylene cladding given in any 1 term of claims 1-3 said whose block isocyanates (e) are the reactants which the poly isocyanate (e1) and a block agent (e2) are made to react at a rate of the [number of the isocyanate radicals of the poly isocyanate (e1)] / [number of active hydrogen radicals of block agent (e2)] = 5 / 1 - 5/4, and are obtained.

[Claim 5] The adhesives constituent for polypropylene cladding given in any 1 term of claims 1-4 in which said adhesives constituent contains melamine resin (C) further.

[Claim 6] The adhesives constituent for polypropylene cladding according to claim 5

which said melamine resin (C) contains by the blending ratio of coal which fills [thermosetting resin (A)] / [melamine resin (C)] = 10 / 0.1 - 10/10.

[Claim 7] The adhesives constituent for polypropylene cladding given in any 1 term of claims 1-6 said whose polypropylene films are polypropylene films which gave the design to the plane of composition and the field of an opposite hand.

[Claim 8] The manufacture approach of the polypropylene cladding characterized by carrying a polypropylene film on the applied adhesives layer, and joining after applying the adhesives constituent of a publication on the surface of a metal plate and heating it in any 1 term of claims 1-7.

[Claim 9] The manufacture approach of the polypropylene cladding according to claim 8 characterized by a heating process being 1 time in junction to the metal plate of said polypropylene film.

[Claim 10] Polypropylene cladding characterized by making any 1 term of claims 1-7 join a polypropylene film through the adhesives layer formed from the adhesives constituent of a publication on a metal plate.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach list of the adhesives constituent used in order to join a polypropylene film on a metal plate, and polypropylene cladding at polypropylene cladding.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a metal plate which covered resin, the metal plate which covered vinyl chloride resin conventionally is known. However, since vinyl chloride resin generates gas with poisonous chlorine gas etc. by combustion, it replaces with such vinyl chloride resin, and the composite material which pasted up the polyolefin resin film on the metal plate is examined. Polyolefine system resin has the strong resistance force to an acid, alkali, an organic solvent, etc., and since there is no toxicity, the charge of a metal plate which covered such polyolefine system resin can be widely used for a container ingredient, the building materials outside indoor, etc.

[0003] However, since polyolefine system resin is a non-polarity, a metal plate cannot be pasted directly but it is necessary to paste it up through adhesives. As such adhesives, the constituent which blended the solvent dispersing element of carboxyl denaturation olefine resin with an epoxy resin and phenoxy resin is proposed (JP,62-41549,B, JP,60-29755,B, JP,3-49946,A, etc.).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in these approaches, in order to acquire a good adhesive property, polyolefin resin needed to be joined to the metal plate at the comparatively high temperature of 200 degrees C or more. For this reason, when the design by embossing etc. was given to the front face of polyolefin resin, the polyolefin resin front face fused and there was a problem that the design nature given to the front face will be lost. Moreover, in JP,3-49946,A, before applying adhesives, the

primer layer needed to be made to form, and there was a problem that a process was complicated.

[0005] The object of this invention is to provide with polypropylene cladding the manufacture approach list of the polypropylene cladding using the adhesives constituent and this which can join a polyolefine film to a metal plate firmly in the low-temperature process which is extent which can maintain the design given to the front face of a polypropylene film.

[0006]

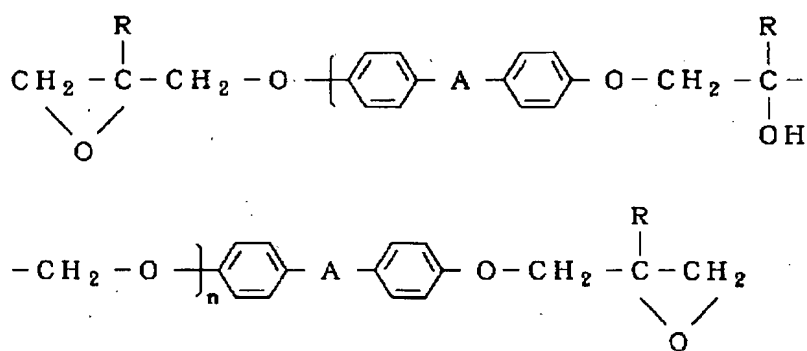
[Means for Solving the Problem] The adhesives constituent of this invention is an adhesives constituent used in order to join a polypropylene film on a metal plate. A diglycidyl bisphenol type epoxy resin (a), The reactant (d) which a divalent carboxylic acid (b) and the 1st class amine (c) which has the 1st class hydroxyalkyl radical are made to react, and is obtained It is the adhesives constituent with which the maleic-anhydride graft polypropylene (powder B) 10-90 % of the weight whose melt indexes are 20 - 100 g/230 degree C and, and 10 minutes was mixed to the (thermosetting resin A) 90-10 % of the weight embellished with block isocyanate (e).

[0007] In this invention, as mentioned above, to (thermosetting resin A) 90-10 % of the weight, maleic-anhydride graft polypropylene powder (B) is mixed ten to 90% of the weight, and maleic-anhydride graft polypropylene powder (B) is preferably mixed ten to 50% of the weight to (thermosetting resin A) 90-50 % of the weight. When there is too much blending ratio of coal of thermosetting resin (A), it is in the inclination for a water resisting property to fall, and when there is too little blending ratio of coal, it is in the inclination for an adhesive property to fall.

[0008] As thermosetting resin (A) used in this invention, the thermosetting resin indicated by JP,57-30717,A, for example can be used. As a diglycidyl bisphenol type epoxy resin (a), the epoxy resin shown, for example in the following general formulas can be used.

[0009]

[Formula 1]



式中、 $-\text{R}$ は、 $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ 、
 $-\text{A}-$ は、 $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ 、
 及び n は、0または1～14の整数である。

[0010] as the epoxy resin shown with the above-mentioned structure expression -- for example, the trade name "EPO TOTO YD-017" by Tohto Kasei Co., Ltd. -- "this YD-014" -- "this YD-011" -- "commercial items, such as this YD-128" and a trade name "Epilcon 4050" by Dainippon Ink & Chemicals, Inc., are mentioned. Moreover, in this invention, other epoxy resins (for example, polyalkylene glycol diglycidyl ether etc.) may be mixed and used for an epoxy resin (a). In this case, as loadings of other epoxy resins, 50 or less % of the weight is desirable. When it exceeds 50 % of the weight, it is in the inclination for corrosion resistance, a water resisting property, adhesion, chemical resistance, hardenability, etc. to fall.

[0011] As a divalent carboxylic acid (b) used in this invention, polymethylene dicarboxylic acid (an adipic acid, an azelaic acid, sebacic acid, etc.), aromatic series dicarboxylic acid (phthalic anhydride, a phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, etc.), dimer acid, polybutadiene dicarboxylic acid, a polyester TERUJI erbon acid, etc. are mentioned, for example. These may be used independently and may use two or more sorts together. Polymethylene dicarboxylic acid is desirable from the point of workability, solubility, and compatibility especially, and an azelaic acid is [among these] the most desirable especially. Moreover, in addition to a divalent carboxylic acid (b), a trivalent carboxylic acid may be used in this invention.

[0012] As secondary amine (c) used in this invention, dialkanolamine (diethanolamine, dipropanolamine, dibutanolamine, etc.), alkyl alkanolamines (ethyl ethanolamine etc.), etc. are mentioned, for example. These may be used independently and may use two or

more sorts together. Also in these, especially dialkanolamine is desirable and diethanolamine is the most desirable especially.

[0013] In this invention, secondary amine (c) works as a catalyst for advancing promptly [are low temperature and] the reaction of an epoxy resin (a) and a divalent carboxylic acid (b), i.e., the addition reaction of a glycidyl group and a carboxyl group. Especially, the 1st class hydroxyl is introduced into thermosetting resin (A), and crosslinking reaction in the case of a hardening reaction is made easy.

[0014] In this invention, the above-mentioned epoxy resin (a), and the above-mentioned divalent carboxylic acid (b) and the reactant (d) which the above-mentioned secondary amine (c) is made to react, and is obtained are used. It is desirable still more desirable that $g \text{ Eq of ratios of } g \text{ Eq} / [g \text{ Eq of the glycidyl group of an epoxy resin (a)}]$ of the amino group of + secondary amine (c) is [of the carboxyl group of [divalent carboxylic acid (b)] $4/5 - 6/5$, and the range of the blending ratio of coal in a reactant (d) is $9/10 - 23/20$. If this ratio is too low, sufficient thermosetting cannot be acquired, and when a ratio is too high, it is in the inclination which an unreacted divalent carboxylic acid or secondary amine remains, and checks the water resisting property and chemical resistance of a paint film.

[0015] Moreover, it is desirable still more desirable that $g \text{ Eq } g \text{ Eq} / [\text{the sum total weight (g) of epoxy resin (a) + divalent carboxylic acid (b) + secondary amine (c)}]$ of the carboxyl group of divalent carboxylic acid (b) is [of the glycidyl group of [epoxy resin (a)] 7×10 to $4 g$ less than Eq/g , and the blending ratio of coal of each component in a reactant (d) is 4×10^{-4} to $0.3 \times 10^{-4} \text{Eq/g}$. When such range is exceeded, it is in the inclination for sufficient workability not to be acquired.

[0016] After it dissolves an epoxy resin (a) in melting or a suitable non-reactivity solvent first, a reactant (d) adds a divalent carboxylic acid (b) and secondary amine (c) to this, it accepts the need, for example, and it is N_2 . It is a gas ambient atmosphere, and at $80-200$ degrees C, it can be made to be able to react for 1 to 15 hours, and can usually obtain. In this case, as for secondary amine (c), it is desirable to make these three components live together and to make them react in order to act as an esterification catalyst of the reaction of an epoxy resin (a) and a divalent carboxylic acid (b).

[0017] The thermosetting resin (A) in this invention is obtained by embellishing with block isocyanate (e) the reactant (d) obtained as mentioned above. The blending ratio of coal is set up so that it may become that the blending ratio of coal of block isocyanate (e) is the blending ratio of coal with which the ratio of number l / [the number of the isocyanate radicals of the isolation included in block isocyanate (e)] of the 1st class hydroxyl contained in [reactant (d) fills $10/1 - 1/1$ within the limits of $5/1 - 5/4$

desirable still more preferably. The reaction of a reactant (d) and block isocyanate (e) accepts the need, and is N2. In a gas ambient atmosphere, it is 50-150 degrees C in temperature, and it is desirable to carry out until the isocyanate radical of block isocyanate (e) stops existing substantially. Even if the isocyanate radical remained depending on the case, when molecular weight reached the desired value, monohydric alcohol may be added and a reaction may be stopped.

[0018] The block isocyanate (e) used in this invention can make for example, the poly isocyanate (e1) and a block agent (e2) able to react, and can be obtained. As poly isocyanate (e1), aliphatic series or an alicycle group diisocyanate compound, an aromatic series diisocyanate (hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, etc.) compound, tri-isocyanate compound (tolylene diisocyanate, diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, etc.), etc. are mentioned, for example. These may be used independently and may use two or more sorts together. Especially, aliphatic series or an alicycle group diisocyanate compound is desirable from the point of the solubility of thermosetting resin, compatibility, and workability.

[0019] It seems for the above-mentioned block agent (e2) to have the stable addition product which adds to the isocyanate radical of the poly isocyanate (e1), and is generated in ordinary temperature, and to dissociate it and to have to reproduce the isocyanate radical of isolation, when it heats at 140-250 degrees C. As such a block agent (e2), a lactam system block agent, an oximes (epsilon caprolactam, gamma-butyrolactam, etc.) system block agent, an alcoholic (methylethyl ketoxime, cyclohexanone oxime, etc.) system block agent, phenols (methanol, ethanol, isobutyl alcohol, etc.) system protective agents (a phenol, a PARATASHA rib chill phenol, cresol, etc.), etc. are mentioned, for example.

[0020] As for the above-mentioned poly isocyanate (e1) and a block agent (e2), it is desirable that the ratio of number $1/[\text{the number of the active hydrogen radicals of a block agent (e2)}]$ of the isocyanate radical of [poly isocyanate (e1)] makes it react at a rate which is set to $5/1 \sim 5/4$. This reaction can usually be performed at room temperature -150 degree C temperature in a non-solvent or a non-reactivity solvent. After dissolving in a non-reactivity solvent and heating the poly isocyanate (e1) at 50-150 degrees C, it is desirable to make it react, the solution of a block agent (e2) or its suitable non-reactivity solvent being dropped from the quality of the block isocyanate (e) obtained, and the point of reaction control.

[0021] The whole block object part from which all of isocyanate radicals were protected is usually protected by block isocyanate (e), and the regional block object from which the remaining isocyanate radicals are not protected, and the body non-blocked [that all

isocyanate radicals are protected] are intermingled in it. In block isocyanate (e), a whole block object functions as a cross linking agent at the time of hardening thermosetting resin. What adds to a reactant (d) what has one isolation isocyanate radical and one or more block isocyanate radicals among regional block objects, and has a duty as a cross-linking functional group at the time of paint film hardening, and has two or more isolation isocyanate radicals and one or more block isocyanate radicals has the duty which carries out chain extension of the reactant (d), and enlarges molecular weight, and adds a cross-linking functional group. The non-blocked body carries out chain extension of the reactant (d), enlarges molecular weight, and introduces a urethane bond into a principal chain.

[0022] To the adhesives constituent of this invention, it is desirable that melamine resin (C) contains further. Such melamine resin (C) works as a cross linking agent of thermosetting resin (A). What consisted of a condensation product of a melamine and formaldehyde, and univalent alcohol was made to act on the methylol radical of an end as such melamine resin (C), and was esterified can be used. Specifically, methylation melamine resin, butylated melamine resin, etc. can be used.

[0023] The blending ratio of coal of melamine resin (C) is the blending ratio of coal with which that the ratio of [thermosetting resin (A)]/[melamine resin (C)] is the blending ratio of coal which fills 10 / 0.1 - 10/10 fills 10 / 0.1 - 10/5 desirable still more preferably. If 10/0.1 is exceeded, a water resisting property and workability will fall, and if less than 10/5, workability will fall. Although the high workability which is convenient practically is acquired in 10 / 5 - 10/10, 10/5 or more is desirable.

[0024] The adhesives constituent of this invention is mixing maleic-anhydride graft polypropylene powder to the mixture of thermosetting resin (A) or thermosetting resin (A), and melamine resin (C). The melt index is a thing for 20 - 100 g/230 degree C and, and 10 minutes, and the maleic-anhydride graft polypropylene powder used by this invention is a thing for 30 - 100 g/230 degree C and, and 10 minutes preferably, and is a thing for 30 - 60 g/230 degree C and, and 10 minutes still more preferably. If it is in the inclination for the adhesive property in low temperature to become imperfection if a melt index is too low and a melt index becomes high too much, the cohesive failure of adhesives becomes easy to happen and sufficient adhesive property cannot be acquired.

[0025] What carried out the graft of the maleic anhydride to polypropylene by the general approach as maleic-anhydride graft polypropylene used by this invention can be used. for example, melting mixing of polypropylene and the maleic anhydride is carried out under existence of a peroxide, and the graft of the maleic anhydride is carried out [having made and] to polypropylene -- it can use. As reaction temperature at this time,

it can choose, for example within the limits of 180-250 degrees C. Moreover, as a rate of graft-izing of a maleic anhydride, what is 0.01 - 1 mol/l is desirable.

[0026] What is generally usually marketed may be used for the maleic-anhydride graft polypropylene used in this invention. As such a commercial item, the trade name "ADTEX" by the trade name "ADOMA" Japan polyolefine company etc. is mentioned. [by the Mitsui petrochemical company] However, since melt indexes are generally 1-30g / 230 degrees C, and about 10 minutes, when making it into the polypropylene resin of a bigger melt index, it is desirable [these commercial items] to make low molecular weight blend the maleic-anhydride graft polypropylene resin which carried out molecule cutting, and to use it for it. as the maleic-anhydride graft polypropylene resin which carried out molecule cutting at such low molecular weight -- Mitsuhiro -- formation -- there are commercial items, such as a shrine trade name "you MEKKUSU 100T" and "you MEKKUSU 101T." In this invention, in blending and using two or more polypropylene as maleic-anhydride graft polypropylene, after carrying out melting kneading of the polypropylene resin to blend, the approach of pulverizing and using as polypropylene powder, the approach of carrying out the dryblend of the polypropylene resin powder to blend, etc. are mentioned.

[0027] Moreover, as other methods of manufacturing the big maleic-anhydride graft polypropylene resin of a melt index, an extruder can be used for the bottom of existence of a catalyst for the polypropylene resin which carried out the graft of the maleic anhydride, molecule cutting of the giant-molecule part can be carried out selectively, and the approach of manufacturing the big maleic-anhydride graft polypropylene resin of a melt index can be mentioned.

[0028] Although it is suitably set up by the method of application, when painting, for example by the roll coat method, as for the particle size of the maleic-anhydride graft polypropylene powder used in this invention, it is desirable that it is 200 micrometers or less from a viewpoint of paintwork. However, if the maleic-anhydride graft polypropylene resin used in this invention has a good fluidity and there is no problem on paint, especially particle size will not be limited.

[0029] Although especially the approach of grinding maleic-anhydride graft polypropylene resin is not limited, what was atomized, for example by frozen grinding can be used for it. The solid content in an adhesives constituent can be raised by using the polypropylene resin powder atomized by this approach. Moreover, as the other approaches, once dissolving polypropylene resin in a solvent, it re-solidifies, adding to a poor solvent and making it suspend, and the approach of using as the powder of the gestalt distributed to the solvent is. According to this approach, it is in the inclination

for solid content concentration to become low generally.

[0030] Common polypropylene resin can be used as polypropylene resin of the base of the maleic-anhydride graft polypropylene resin used in this invention, for example, a polypropylene homopolymer, an ethylene propylene block copolymer, an ethylene propylene random copolymer, other copolymers, etc. can be used.

[0031] By using the adhesives constituent of this invention, a polypropylene film can be joined to a metal plate at lower temperature. Although it is not clear about the detailed reason which can be joined with a good adhesive property at temperature lower than before, it is thought by using the big maleic-anhydride graft polypropylene of a melt index that it became possible to join while the melt viscosity at the time of adhesion becomes low and secures a good adhesive property at low temperature more.

[0032] After the manufacture approach of the polypropylene cladding of this invention applies this adhesives constituent on the surface of a metal plate and heats it using the adhesives constituent of above-mentioned this invention, it is characterized by carrying a polypropylene film on the applied adhesives layer, and joining.

[0033] If the manufacture approach of this invention is followed, in junction to the metal plate of a polypropylene film, a heating process can be carried out at once. Moreover, whenever [stoving temperature / of a metal plate] can be made lower than before, for example, it can join at the temperature of 200 degrees C or less. Moreover, it is also possible to be able to join also at still lower temperature, for example, to join if needed, at the temperature of 195 degrees C or less or 190 degrees C or less.

[0034] As a polypropylene film used in this invention, the block copolymer of polypropylene, and an ethylene and a propylene or a random copolymer, an ethylene-propylene-diene copolymer rubber [of 3 yuan]-like object (EPDM), etc. are mentioned. Moreover, the copolymer which carried out little content of acrylic ester and a vinyl compound like a vinyl chloride by using a propylene as a principal component may be used. Furthermore, other synthetic resin which uses polypropylene as a principal component, or the film of blend polymer with a rubber-like object may be used.

[0035] As mentioned above, if the manufacture approach of this invention is followed, it is joinable at lower temperature by using the adhesives constituent of this invention. Therefore, also when joining the polypropylene film with which the design was given to the plane of composition of a polypropylene film, and the field of an opposite hand, it can join to a metal plate, without spoiling design nature. There are a design given by performing irregularity-like embossing to a front face as a design given to such a polypropylene film, a design given by carrying out printing etc. to a front face.

[0036] Although especially the metal plate used for the polypropylene cladding of this

invention is not limited, various nonferrous metal plates, such as various steel plates, such as a steel plate, an electro-galvanizing steel plate, a melting galvanized steel sheet, a tin plate, chromium plated tinfree steel, and a stainless steel plate, and aluminum, an aluminum containing alloy, copper, and a copper alloy, etc. can be used, and the metal plate with which surface treatment, such as chemical conversion, was performed to these metal plates is also contained.

[0037]

[Embodiment of the Invention]

By the biaxial melting kneading mixer, melting kneading was carried out, pelletizing of the polypropylene resin (trade name "show AROMA FK114C", Showa Denko K.K. make) 70 weight section of preparation marketing of a polypropylene film and the commercial titanium oxide pigment (trade name "CR-97", Titan Kogyo K.K. make) 30 weight section was carried out, and the white polypropylene resin pellet was obtained. The polypropylene film of 150 micrometers of thickness was produced for the obtained pellet using the T-die extrusion film production machine.

[0038] Embossing was performed to the front face by hot press to this polypropylene film using the embossing plate made from aluminum of surface roughness Rz35micrometer. This obtained the white design nature polypropylene film of gloss 10 [about] (75-degree mirror reflectivity).

[0039] Polypropylene powder was prepared using the resin which blended the commercial maleic-anhydride graft polypropylene shown in the preparation table 1 of maleic-anhydride graft polypropylene powder, or the low-molecular-weight maleic-anhydride graft polypropylene of marketing to this. Disintegration was performed by classifying by 150-micrometer screen, after cooling the resin pellet with liquid nitrogen and carrying out frozen machine grinding. In addition, in the remarks column of a table 1, what was indicated to be "grinding after kneading" is the sample which carried out melting kneading at a mixed rate which shows polypropylene resin in a table 1, produced the resin pellet and carried out disintegration by the above-mentioned approach. Moreover, in the remarks column of a table 1, what was indicated to be "dry blending" carries out the dryblend of the polypropylene resin powder, after carrying out disintegration of each polypropylene resin. in addition, "ADTEX" -- the polypropylene resin of marketing by Showa Denko K.K. -- it is -- "you MEKKUSU" -- Mitsuhiro -- formation -- it is polypropylene resin of shrine marketing.

[0040] In addition, a melt index applies 2.16kg of loads at the temperature of 230 degrees C, and displays the flow of the resin for 10 minutes when making it flow out of a nozzle with a diameter [of 2.095mm], and a die length of 8mm in a gram.

[0041]

[A table 1]

P P 粉 末 (混 合 割 合)		メル ト イン デ ッ ク ス	備 考
A	アドテックスER301B	2	—
B	アドテックスER322F	6	—
C	アドテックスER332F	11	—
D	アドテックスER332F ／アドテックスER353LA (50:50)	23	混練後粉碎
E	アドテックスER353LA	35	—
F	アドテックスER353LA ／ユーメックス100TS (95:5)	51	混練後粉碎
G	アドテックスER353LA ／ユーメックス100TS (80:20)	96	混練後粉碎
H	アドテックスER353LA ／ユーメックス100TS (60:40)	123	混練後粉碎
I	アドテックスER353LA ／ユーメックス100TS (95:5)	38	乾式混合

[0042] After dissolving the preparation epoxy resin (trade name "EPO TOTO YD-014", weight-per-epoxy-equivalent 950, Tohto Kasei Co., Ltd. make) 475 weight section of thermosetting resin (A) in the xylol 95 weight section and the cellosolve acetate 119 weight section, the azelaic-acid 39.2 weight section and the diethanolamine 8.3 weight section were added, and it reacted at 145 degrees C for 6 hours, and the xylol 209 weight section and the methyl-ethyl-ketone 130 weight section were added, and the reactant was obtained in the place where the acid number of resin solid content became 1.1 KOHmg/g.

[0043] While the solution of the epsilon caprolactam 113 weight section and the cellosolve acetate 113 weight section was dropped over 1 hour, it was made to react, after dissolving in the cellosolve acetate 222 weight section and heating the isophorone diisocyanate 222 weight section to 80 degrees C apart from the above-mentioned reactant. The reaction was completed after dropping termination, holding at 80 degrees C of rear spring supporters in 3 more hours, and isocyanate equivalent Eq [the Eq of 670g] block isocyanate was obtained. After adding the block isocyanate 33.5 weight section and the cellosolve acetate 71 weight section which were obtained to the

above-mentioned reactant 645 weight section and reacting to it at 100 degrees C for 3 hours, the isopropyl alcohol 76 weight section was added, it cooled, and the thermosetting resin solution was obtained.

[0044] The thermosetting resin of the preparation above of adhesives 1-18 (A), the commercial melamine resin (a trade name "SUMIMARU M40S", Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) as melamine resin (C), the cyclohexanone as a solvent, and the above-mentioned maleic-anhydride graft polypropylene powder (powder PP) were mixed by the blending ratio of coal shown in a table 2, and adhesives 1-18 were prepared.

[0045]

[A table 2]

		熱硬化性樹脂 (A)	メラミン樹脂 (C)	シクロヘキサノン	粉 末 P P (B)								
					A	B	C	D	E	F	G	H	I
接 着 剤	1	50.00	5.00	43.75					1.25				
	2	50.00	5.00	42.35					2.65				
	3	50.00	5.00	34.70					10.30				
	4	30.00	3.00	60.80					7.20				
	5	10.00	1.00	69.80					19.20				
	6	10.00	1.00	45.80					43.20				
	7	—	—	50.00					50.00				
	8	10.00	1.00	69.80	19.20	19.20							
	9	10.00	1.00	69.80									
	10	10.00	1.00	69.80	19.20								
	11	10.00	1.00	69.80		19.20							
	12	10.00	1.00	69.80									
	13	10.00	1.00	69.80									
	14	10.00	1.00	69.80						19.20			
	15	10.00	0.00	70.80									
	16	10.00	0.10	70.70									
	17	10.00	5.00	65.80									
	18	10.00	1.00	69.80									

[0046] The above-mentioned adhesives were applied to the melting galvanized steel sheet (thickness of 0.27mm) which performed production spreading mold chromate treatment of polypropylene cladding, ambient temperature and the residence time were adjusted so that steel plate temperature might turn into predetermined temperature, on the steel plate heated by predetermined temperature, after adhesives spreading, promptly, the above-mentioned polypropylene film was laminated and water cooling was carried out after 3 seconds.

[0047] The assessment approach and an adhesive property: Put the cross cut of the

cross-joint configuration of 5mm width of face into the steel plate which laminated the polypropylene film at a polypropylene film plane so that a steel plate may be reached, and it is JIS. According to 8.2 Erichsen value measuring methods of K-5400, as shown in drawing 4, it extruded 6mm. The desquamative state of the film at this time was observed with the naked eye, and the valuation basis of A-E shown in drawing 2 according to the appearance of a film desquamative state estimated. Valuation-basis A-E is as follows.

[0048]

A -- Exfoliation is not produced.

B -- Exfoliation was produced from the edge of a cut part for a while.

C -- Exfoliation clear from the edge of a cut part arose.

D -- Big exfoliation was produced from the edge of a cut part.

E -- The whole exfoliated.

[0049] Moreover, the die length of the exfoliation when exfoliating compulsorily also estimated the film. As shown in drawing 4 and drawing 3, this classifies extrusion height of 6mm into five steps in the pitch of 1.2mm, and as shown in drawing 3, it exfoliates the film from the part of top-most vertices, and whether a film breaks at the point of which partition (ingredient destruction) estimated it in five steps of 5-1.

[0050] Moreover, depending on the sample, it evaluated also about the adhesive property after a priming trial. This evaluates an adhesive property like the above about the thing after making a sample immersed in ebullition underwater for 2 hours.

- Gloss : JIS According to the approach 2 of Z-8741, the incident angle and light-receiving angle of light were set as 75 degrees, and gloss was measured.

[0051] As shown in one to examples 1-8 and example of comparison 4 table 3, the adhesives using the polypropylene powder with which melt indexes (MI) differ were used, polypropylene cladding was produced as mentioned above, and an adhesive property and gloss were evaluated.

[0052]

[A table 3]

	比較例			実施例								比較例
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	4
鋼板温度	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
接着剤 〔粉末PP のMI〕	8 (2)	9 (6)	10 (11)	11 (23)	5 (35)	12 (51)	13 (96)	18 (38)	15 (35)	16 (35)	17 (35)	14 (123)
接着性	A0	A0	A0	A2	A4	A4	A3	A4	A4	A4	A4	A0
光沢	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11

[0053] It turns out that the polypropylene cladding of examples 1-8 using the adhesives of the polypropylene powder which has the melt index which is within the limits of this invention shows a good adhesive property so that clearly from a table 3.

[0054] As shown in five to examples 9-13 and example of comparison 6 table 4, using the adhesives with which the contents of polypropylene powder differ, polypropylene cladding was produced as mentioned above and an adhesive property and gloss were evaluated.

[0055]

[A table 4]

	比較例	実施例				
	5	9	10	11	12	13
鋼板温度	180	180	180	180	180	180
接着剤 (粉末PP量)	1 (5%)	2 (10%)	3 (30%)	4 (50%)	5 (80%)	6 (90%)
接着性 (初期) (沸水)	A0	A3	A3	A4	A4	A4
	A0	A3	A3	A4	A4	A3
光沢	11	11	11	11	11	11

[0056] It turns out that the polypropylene cladding of examples 9-13 using the

adhesives which contained polypropylene powder within the limits of this invention shows a good adhesive property after a first stage and priming trial so that clearly from a table 4.

[0057] Polypropylene cladding was produced as mentioned above using adhesives 12 (MI=51 [of Powder PP], 80% of powder PP contents) about the effect which it has on the gloss of steel plate temperature, and gloss was evaluated.

[0058] In addition, steel plate temperature was measured using data collector AM-7002 (the Adachi instrument company make). Drawing 1 shows the change in the lamination process of the steel plate temperature in the case of 190-degree C steel plate temperature. As shown in drawing 1 , the steel plate temperature shown in a table 5 means the maximum temperature in a lamination process. In drawing 1 , an A point shows the event of a steel plate being taken out from a heating furnace, a B point shows the event of starting the lamination of a polypropylene film to a steel plate, and C point shows the event of starting water cooling.

[0059] It was made to change to the steel plate temperature of 160 degrees C, 180 degrees C, 190 degrees C, and 200 degrees C, polypropylene cladding was produced, and the gloss was evaluated. An assessment result is shown in a table 5.

[0060]

[A table 5]

鋼板温度	160℃	180℃	190℃	200℃
光沢	11	11	14	19

[0061] It turns out that it is high lusterless as steel plate temperature becomes high so that clearly from a table 5, and design nature is lost. This is considered to have been high lusterless when steel plate temperature rises, and the irregularity by embossing performed to the polypropylene film front face fuses.

[0062]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the polypropylene cladding firmly pasted up in the low-temperature process can be obtained by joining polypropylene to a metal plate using the adhesives constituent of this invention, and manufacturing polypropylene cladding. Therefore, when joining the polypropylene film with which the design was given, the polypropylene cladding which has a good adhesive property can be manufactured, without spoiling design nature.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is drawing showing change of the steel plate temperature in the lamination process in the example of this invention.

[Drawing 2] The top view for explaining the test method of the adhesive assessment in an example.

[Drawing 3] The top view for explaining the test method of the adhesive assessment in an example.

[Drawing 4] The side elevation for explaining the test method of the adhesive assessment in an example.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-8016

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 175/04	J F F		C 0 9 J 175/04	J F F
	J F H			J F H
B 3 2 B 15/08	1 0 3	9633-4F	B 3 2 B 15/08	1 0 3 A
C 0 9 J 123/26	J C L		C 0 9 J 123/26	J C L
// C 0 8 G 18/28	N D P		C 0 8 G 18/28	N D P
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-164564

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月25日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 楠本 雅也

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 加賀 眞

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

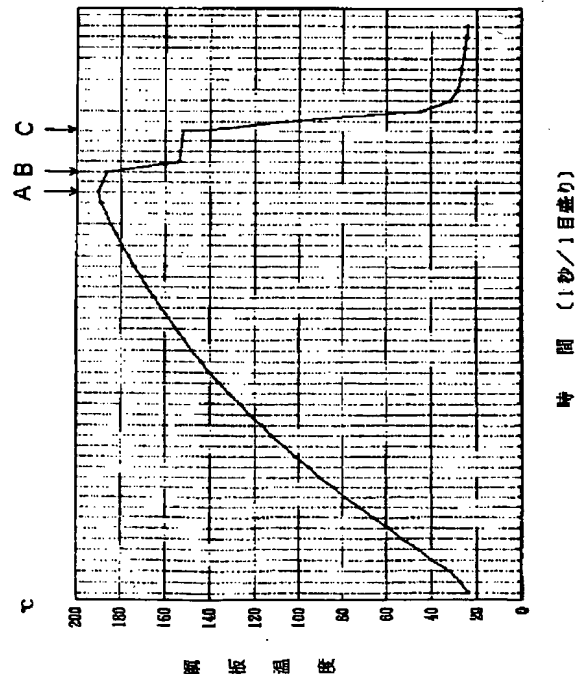
(74) 代理人 弁理士 目次 誠 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン被覆金属板用接着剤組成物及びこれを用いた製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリプロピレンフィルムの表面に施された意匠を保つことができる程度の低温プロセスで強固にポリプロピレンフィルムを金属板に接着させることができる接着剤組成物を得る。

【解決手段】 ジグリシジルビスフェノールタイプのエポキシ樹脂 (a) と、2価カルボン酸 (b) と、1級ヒドロキシアルキル基を有する2級アミン (c) とを反応させて得られる反応物 (d) を、ブロックイソシアネート (e) で修飾した熱硬化性樹脂 (A) 90~10重量%に対し、メルトインデックスが20~100 g/230℃・10分である無水マレイン酸グラフトポリプロピレン粉末10~90重量%を混合させたことを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリプロピレンフィルムを金属板上に接合させるために用いる接着剤組成物であって、

(A) ジグリシジルビスフェノールタイプのエポキシ樹脂 (a) と、2 価カルボン酸 (b) と、1 級ヒドロキシルアルキル基を有する 2 級アミン (c) とを反応させて得られる反応物 (d) を、ブロックイソシアネート (e) で修飾した熱硬化性樹脂 90～10 重量%に対し、

(B) メルトインデックスが $20 \sim 100 \text{ g} / 230^\circ\text{C} \cdot 10 \text{ 分}$ である無水マレイン酸グラフトポリプロピレン粉末 10～90 重量%を混合させたことを特徴とするポリプロピレン被覆金属板用接着剤組成物。

【請求項 2】 前記エポキシ樹脂 (a)、前記 2 価カルボン酸 (b)、及び前記 2 級アミン (c) が、 $[\text{2 価カルボン酸 (b) のカルボキシル基の g 当量} + \text{2 級アミン (c) のアミノ基の g 当量}] / [\text{エポキシ樹脂 (a) のグリシジル基の g 当量}] = 4 / 5 \sim 6 / 5$ を満たす配合割合である請求項 1 に記載のポリプロピレン被覆金属板用接着剤組成物。

【請求項 3】 前記ブロックイソシアネート (e) が、 $[\text{反応物 (d) に含まれる 1 級ヒドロキシル基の数}] / [\text{ブロックイソシアネート (e) に含まれる遊離のイソシアネート基の数}] = 10 / 1 \sim 1 / 1$ を満たす配合割合で含有されている請求項 1 または 2 に記載のポリプロピレン被覆金属板用接着剤組成物。

【請求項 4】 前記ブロックイソシアネート (e) が、ポリイソシアネート (e_1) とブロック剤 (e_2) とを、 $[\text{ポリイソシアネート (e}_1\text{) のイソシアネート基の数}] / [\text{ブロック剤 (e}_2\text{) の活性水素基の数}] = 5 / 1 \sim 5 / 4$ の割合で反応させて得られる反応物である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン被覆金属板用接着剤組成物。

【請求項 5】 前記接着剤組成物がさらにメラミン樹脂 (C) を含有している請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン被覆金属板用接着剤組成物。

【請求項 6】 前記メラミン樹脂 (C) が、 $[\text{熱硬化性樹脂 (A)}] / [\text{メラミン樹脂 (C)}] = 10 / 0.1 \sim 10 / 10$ を満たす配合割合で含有されている請求項 5 に記載のポリプロピレン被覆金属板用接着剤組成物。

【請求項 7】 前記ポリプロピレンフィルムが、接合面と反対側の面に意匠を施したポリプロピレンフィルムである請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン被覆金属板用接着剤組成物。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物を金属板の表面に塗布し加熱した後、塗布した接着剤層の上にポリプロピレンフィルムを載せて接合することを特徴とするポリプロピレン被覆金属板の製造方法。

【請求項 9】 前記ポリプロピレンフィルムの金属板への接合において、加熱工程が 1 回であることを特徴とす

る請求項 8 に記載のポリプロピレン被覆金属板の製造方法。

【請求項 10】 金属板の上に請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物から形成した接着剤層を介してポリプロピレンフィルムを接合させたことを特徴とするポリプロピレン被覆金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリプロピレンフィルムを金属板上に接合させるために用いる接着剤組成物及びポリプロピレン被覆金属板の製造方法並びにポリプロピレン被覆金属板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 樹脂を被覆した金属板としては、従来より塩化ビニル樹脂を被覆した金属板が知られている。しかしながら、塩化ビニル樹脂は燃焼により塩素ガスなどの有毒なガスを発生するため、このような塩化ビニル樹脂に代えて、ポリオレフィン樹脂フィルムを金属板に接着させた複合材料が検討されている。ポリオレフィン系樹脂は、酸、アルカリ、有機溶剤等に対して強い抵抗力を有しており、毒性がないことから、このようなポリオレフィン系樹脂を被覆した金属板材料は、容器材料や屋内外建材等に広く利用し得るものである。

【0003】 しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は非極性であるため、金属板に直接接着することができず、接着剤を介して接着させる必要がある。このような接着剤としては、エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂にカルボキシル変性オレフィン樹脂の溶剤分散体を配合した組成物が提案されている（特公昭 62-41549 号公報、特公昭 60-29755 号公報、特開平 3-49946 号公報など）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの方法において、良好な接着性を得るためには、200℃以上の比較的高い温度でポリオレフィン樹脂を金属板に接合させる必要があった。このため、ポリオレフィン樹脂の表面にエンボス加工等による意匠が施されている場合、ポリオレフィン樹脂表面が溶融し、表面に施された意匠性が失われてしまうという問題があった。また、特開平 3-49946 号公報では、接着剤を塗布する前にプライマー層を形成させる必要があり、工程が複雑であるという問題があった。

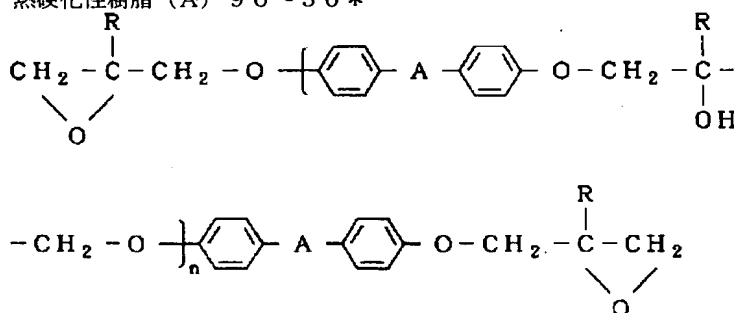
【0005】 本発明の目的は、ポリプロピレンフィルムの表面に施された意匠を保つことができる程度の低温プロセスで強固にポリオレフィンフィルムを金属板に接合することができる接着剤組成物及びこれを用いたポリプロピレン被覆金属板の製造方法並びにポリプロピレン被覆金属板を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の接着剤組成物

【０００７】本発明においては、上記のように、熱硬化性樹脂（Ａ）９０～１０重量％に対し、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン粉末（Ｂ）が１０～９０重量％混合され、好ましくは、熱硬化性樹脂（Ａ）９０～５０＊

【化1】



及び n は、0 または 1 ～ 14 の整数である。

【0013】本発明において、2級アミン(c)は、エポキシ樹脂(a)と2価カルボン酸(b)の反応、すなわちグリシジル基とカルボキシル基の付加反応を、低温でかつ迅速に進行させるための触媒として働く。特に、1級ヒドロキシル基を熱硬化性樹脂(A)に導入し、硬化反応の際の架橋反応を容易にする。

【0014】本発明においては、上記エポキシ樹脂 (a) と、上記2価カルボン酸 (b) と、上記2級アミン (c) とを反応させて得られる反応物 (d) を用いる。反応物 (d) における、配合割合は、〔2価カルボン酸 (b) のカルボキシル基のg当量+2級アミン (c) のアミノ基のg当量〕／〔エポキシ樹脂 (a) のグリシジル基のg当量〕の比が4/5～6/5であることが好ましく、さらに好ましくは9/10～23/20の範囲である。この比率が低すぎると、十分な熱硬化性を得られない場合があり、また比率が高すぎると、未反応の2価カルボン酸または2級アミンが残存して塗膜の耐水性や耐薬品性を阻害する傾向にある。

【0015】また、反応物 (d) における各成分の配合割合は、〔エポキシ樹脂 (a) のグリシジル基のg当量-2価カルボン酸 (b) のカルボキシル基のg当量〕／〔エポキシ樹脂 (a) + 2価カルボン酸 (b) + 2級アミン (c) の合計重量 (g)〕が 7×10^{-4} g当量/g以下であることが好ましく、さらに好ましくは 4×10^{-4} ～ 0.3×10^{-4} g当量/gである。このような範囲を超えると、十分な加工性が得られない傾向にある。

【0016】反応物 (d) は、例えば、まずエポキシ樹脂 (a) を溶融または適当な非反応性溶剤に溶解した後、これに2価カルボン酸 (b) 及び2級アミン (c) を添加して、必要に応じて N_2 ガス雰囲気中で、通常80～200℃で1～15時間反応させて得ることができる。この場合、2級アミン (c) は、エポキシ樹脂 (a) と2価カルボン酸 (b) の反応のエステル化触媒として作用するため、これら3つの成分を共存させて反応させることが好ましい。

【0017】本発明における熱硬化性樹脂 (A) は、上記のようにして得られる反応物 (d) をブロックイソシアネート (e) で修飾することにより得られる。ブロックイソシアネート (e) の配合割合は、〔反応物 (d) に含まれる1級ヒドロキシル基の数〕／〔ブロックイソシアネート (e) に含まれる遊離のイソシアネート基の数〕の比が、10/1～1/1を満たす配合割合であることが好ましく、さらに好ましくは5/1～5/4の範囲内となるように配合割合が設定される。反応物 (d) とブロックイソシアネート (e) の反応は、必要に応じて N_2 ガス雰囲気中で、50～150℃の温度で、ブロックイソシアネート (e) のイソシアネート基が実質的に存在しなくなるまで行うことが好ましい。場合によっては、イソシアネート基が残存していても、分子量が所望の値に達した時点で、例えば、1価アルコールを加えて反応を停止させてもよい。

【0018】本発明において用いるブロックイソシアネート (e) は、例えばポリイソシアネート (e_1) とブロック剤 (e_2) とを反応させて得ることができる。ポリイソシアネート (e_1) としては、例えば、脂肪族もしくは脂環族ジイソシアネート化合物 (ヘキサメチレン

ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネートなど)、芳香族ジイソシアネート化合物 (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートなど)、トリイソシアネート化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。特に、脂肪族もしくは脂環族ジイソシアネート化合物が、熱硬化性樹脂の溶解性、相溶性及び加工性の点から好ましい。

【0019】上記のブロック剤 (e_2) は、ポリイソシアネート (e_1) のイソシアネート基に付加して生成する付加物が常温において安定で、かつ140～250℃に加熱した際、解離して遊離のイソシアネート基を再生するようなものでなければならない。このようなブロック剤 (e_2) としては、例えば、ラクタム系ブロック剤 (ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタムなど)、オキシム系ブロック剤 (メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなど)、アルコール系ブロック剤 (メタノール、エタノール、イソブチルアルコールなど)、フェノール系保護剤 (フェノール、パラターシャリブチルフェノール、クレゾールなど) 等が挙げられる。

【0020】上記ポリイソシアネート (e_1) と、ブロック剤 (e_2) とは、〔ポリイソシアネート (e_1) のイソシアネート基の数〕／〔ブロック剤 (e_2) の活性水素基の数〕の比が、5/1～5/4となるような割合で反応させることが好ましい。この反応は、通常、無溶剤あるいは非反応性溶剤中で、室温～150℃の温度で行うことができる。ポリイソシアネート (e_1) を、非反応性溶剤に溶解し、50～150℃に加熱した後、ブロック剤 (e_2) もしくはその適当な非反応性溶剤の溶液を滴下しつつ反応させることが、得られるブロックイソシアネート (e) の品質及び反応制御の点から好ましい。

【0021】ブロックイソシアネート (e) には、通常、イソシアネート基の全部が保護された全ブロック体、一部が保護され残りのイソシアネート基が保護されていない部分ブロック体、及び全部のイソシアネート基が保護されないままの未ブロック体が混在する。ブロックイソシアネート (e) において、全ブロック体は熱硬化性樹脂を硬化する際の架橋剤として機能する。部分ブロック体のうち、1個の遊離イソシアネート基と1個以上のブロックイソシアネート基を有するものは、反応物 (d) に付加し、塗膜硬化のときの架橋性官能基としての役目を有し、また2個以上の遊離イソシアネート基と1個以上のブロックイソシアネート基を有するものは、反応物 (d) を鎖延長して分子量を大きくし、かつ架橋性官能基を付加する役目を有する。未ブロック体は、反応物 (d) を鎖延長して分子量を大きくし、主鎖中にウレタン結合を導入する。

【0022】本発明の接着剤組成物には、さらにメラミン樹脂(C)が含有されていることが好ましい。このようなメラミン樹脂(C)は、熱硬化性樹脂(A)の架橋剤として働く。このようなメラミン樹脂(C)としては、メラミンとホルムアルデヒドの縮合体からなり、末端のメチロール基に1価のアルコールを作用させエステル化したものを用いることができる。具体的には、メチル化メラミン樹脂、及びブチル化メラミン樹脂などを用いることができる。

【0023】メラミン樹脂(C)の配合割合は、〔熱硬化性樹脂(A)〕／〔メラミン樹脂(C)〕の比が、10/0.1~10/10を満たす配合割合であることが好ましく、さらに好ましくは10/0.1~10/5を満たす配合割合である。10/0.1を超えると、耐水性、加工性が低下し、10/5を下回ると加工性が低下する。10/5~10/10の範囲では、実用上支障のない高い加工性が得られるが、10/5以上が望ましい。

【0024】本発明の接着剤組成物は、熱硬化性樹脂(A)、または熱硬化性樹脂(A)及びメラミン樹脂(C)の混合物に対し、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン粉末を混合させている。本発明で用いる無水マレイン酸グラフトポリプロピレン粉末は、そのメルトインデックスが20~100g/230℃・10分のものであり、好ましくは30~100g/230℃・10分のものであり、さらに好ましくは30~60g/230℃・10分のものである。メルトインデックスが低すぎると、低温での接着性が不十分になる傾向にあり、メルトインデックスが高くなり過ぎると、接着剤の凝集破壊が起こり易くなり、十分な接着性を得られない場合がある。

【0025】本発明で用いる無水マレイン酸グラフトポリプロピレンとしては、一般的な方法で無水マレイン酸をポリプロピレンにグラフトさせたものを用いることができる。例えば、ポリプロピレンと無水マレイン酸を、過酸化物の存在下で熔融混合し、ポリプロピレンに無水マレイン酸をグラフトさせたものを用いることができる。このときの反応温度としては、例えば180~250℃の範囲内で選択することができる。また無水マレイン酸のグラフト化率としては、0.01~1mol/1であるものが好ましい。

【0026】本発明において用いる無水マレイン酸グラフトポリプロピレンは、通常一般に市販されているものを用いてもよい。このような市販品としては、三井石油化学社製商品名「アドマー」、日本ポリオレフィン社製商品名「アドテックス」等が挙げられる。しかしながら、これらの市販品は、一般にメルトインデックスが1~30g/230℃・10分程度であるので、より大きなメルトインデックスのポリプロピレン樹脂とする場合には、低分子量に分子切断した無水マレイン酸グラフト

ポリプロピレン樹脂をブレンドさせて用いることが好ましい。このような低分子量に分子切断した無水マレイン酸グラフトポリプロピレン樹脂としては、例えば三洋化成社製商品名「ユーメックス100T」及び「ユーメックス101T」等の市販品がある。本発明において、無水マレイン酸グラフトポリプロピレンとして、複数のポリプロピレンをブレンドして用いる場合には、ブレンドするポリプロピレン樹脂を熔融混練した後に、粉碎してポリプロピレン粉末とする方法、及びブレンドするポリプロピレン樹脂粉末同士をドライブレンドする方法などが挙げられる。

【0027】また、メルトインデックスの大きな無水マレイン酸グラフトポリプロピレン樹脂を製造する他の方法としては、無水マレイン酸をグラフトしたポリプロピレン樹脂を、触媒の存在下に、例えば押出機を用いて高分子部分を選択的に分子切断し、メルトインデックスの大きな無水マレイン酸グラフトポリプロピレン樹脂を製造する方法を挙げることができる。

【0028】本発明において用いる無水マレイン酸グラフトポリプロピレン粉末の粒径は、塗装方法により適宜設定されるものであるが、例えばロールコート法により塗装する場合には、塗装性の観点から200μm以下であることが好ましい。しかしながら、本発明において用いられる無水マレイン酸グラフトポリプロピレン樹脂は、流動性が良好で塗装上の問題がなければ、特に粒径は限定されるものではない。

【0029】無水マレイン酸グラフトポリプロピレン樹脂を粉碎する方法は、特に限定されるものではないが、例えば冷凍粉碎により微粒化したものを用いることができる。この方法により微粒化したポリプロピレン樹脂粉末を用いることにより、接着剤組成物における固形分を高めることができる。また、その他の方法としては、ポリプロピレン樹脂を一旦溶剤に溶解した後に、貧溶剤に添加し懸濁させながら再固化して、溶剤に分散した形態の粉末とする方法がある。この方法によれば、一般に固形分濃度が低くなる傾向にある。

【0030】本発明において用いる無水マレイン酸グラフトポリプロピレン樹脂のベースのポリプロピレン樹脂としては、一般的なポリプロピレン樹脂を用いることができ、例えば、ポリプロピレンホモポリマー、エチレンプロピレンブロックコポリマー、エチレンプロピレンランダムコポリマー、その他のコポリマーなどを用いることができる。

【0031】本発明の接着剤組成物を用いることにより、ポリプロピレンフィルムを金属板に、より低い温度で接合させることができる。従来より低い温度で良好な接着性を伴い接合させることができる詳細な理由については明かではないが、メルトインデックスの大きな無水マレイン酸グラフトポリプロピレンを用いることにより、接着時における熔融粘度が低くなり、より低温で良

好な接着性を確保しながら接合することが可能になったものと思われる。

【0032】本発明のポリプロピレン被覆金属板の製造方法は、上記本発明の接着剤組成物を用い、該接着剤組成物を金属板の表面に塗布し加熱した後、塗布した接着剤層の上にポリプロピレンフィルムを載せて接合することを特徴としている。

【0033】本発明の製造方法に従えば、ポリプロピレンフィルムの金属板への接合において、加熱工程を1回にすることができる。また、金属板の加熱温度を従来よりも低くすることができ、例えば200℃以下の温度で接合することができる。また、必要に応じて、さらに低い温度でも接合することができ、例えば195℃以下、または190℃以下の温度で接合することも可能である。

【0034】本発明において用いるポリプロピレンフィルムとしては、ポリプロピレン、エチレンとプロピレンのブロック共重合体もしくはランダム共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン3元共重合体ゴム状物（EPDM）等が挙げられる。また、プロピレンを主成分として、アクリル酸エステル及び塩化ビニルのようなビニル化合物を少量含有した共重合体を用いてもよい。さらには、ポリプロピレンを主成分とする他の合成樹脂またはゴム状物とのブレンドポリマーのフィルムを用いてもよい。

【0035】上述のように、本発明の製造方法に従えば、本発明の接着剤組成物を用いることにより、より低い温度で接合することができる。従って、ポリプロピレンフィルムの接合面と反対側の面に意匠が施されたポリプロピレンフィルムを接合する場合にも、意匠性を損なうことなく金属板に接合することができる。このようなポリプロピレンフィルムに付される意匠としては、表面に凹凸状のエンボス加工を施すことにより付与された意匠や、表面に印刷等することにより施された意匠などがある。

【0036】本発明のポリプロピレン被覆金属板に用いられる金属板は、特に限定されるものではないが、鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、熔融亜鉛メッキ鋼板、ブリキ、ティンフリースチール、ステンレス鋼板等の各種鋼板、及びアルミ、アルミ合金、銅、銅合金等の各種非鉄金属板などを用いることができ、これらの金属板に化成

処理などの表面処理が施された金属板も含まれる。

【0037】

【発明の実施の形態】

ポリプロピレンフィルムの調製

市販のポリプロピレン樹脂（商品名「ショーアロマーFK114C」、昭和電工社製）70重量部と、市販の酸化チタン顔料（商品名「CR-97」、チタン工業社製）30重量部を、2軸溶融混練ミキサーで溶融混練しペレタイジングして、白色のポリプロピレン樹脂ペレットを得た。得られたペレットを、Tダイ押出製膜機を用いて、膜厚150μmのポリプロピレンフィルムを作製した。

【0038】このポリプロピレンフィルムに対し、表面粗さRz35μmのアルミ製エンボス板を用いて、加熱プレスにより、表面にエンボス加工を施した。これにより、光沢約10（75度鏡面反射率）の白色の意匠性ポリプロピレンフィルムを得た。

【0039】無水マレイン酸グラフトポリプロピレン粉末の調製

表1に示す市販の無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、またはこれに市販の低分子量無水マレイン酸グラフトポリプロピレンをブレンドした樹脂を用いてポリプロピレン粉末を調製した。粉末化は、樹脂ペレットを液体窒素で冷却し、冷凍機械粉碎した後、150μm篩で分級することにより行った。なお、表1の備考欄において、「混練後粉碎」と記載したものは、ポリプロピレン樹脂を表1に示す混合割合で溶融混練し、樹脂ペレットを作製し、上記の方法で粉末化したサンプルである。また表1の備考欄において、「乾式混合」と記載したものは、それぞれのポリプロピレン樹脂を粉末化した後、ポリプロピレン樹脂粉末同士をドライブレンドしたものである。なお、「アドテックス」は昭和電工社製の市販のポリプロピレン樹脂であり、「ユーメックス」は三洋化成社製の市販のポリプロピレン樹脂である。

【0040】なお、メルトインデックスは、温度230℃で荷重2.16kgをかけ、直径2.095mm、長さ8mmのノズルから流出させたときの10分間における樹脂の流出量をグラムで表示したものである。

【0041】

【表1】

11

12

P P 粉 末 (混合割合)		メル ト イン デックス	備 考
A	アドテックスER301B	2	—
B	アドテックスER322F	6	—
C	アドテックスER332F	11	—
D	アドテックスER332F ／アドテックスER353LA (50:50)	23	混練後粉砕
E	アドテックスER353LA	35	—
F	アドテックスER353LA ／ユーメックス100TS (95:5)	51	混練後粉砕
G	アドテックスER353LA ／ユーメックス100TS (80:20)	96	混練後粉砕
H	アドテックスER353LA ／ユーメックス100TS (60:40)	123	混練後粉砕
I	アドテックスER353LA ／ユーメックス100TS (95:5)	38	乾式混合

【0042】熱硬化性樹脂(A)の調製

エポキシ樹脂(商品名「エポトートYD-014」、エポキシ当量950、東都化成社製)475重量部を、キシロール95重量部及びセロソルブアセテート119重量部に溶解した後、アゼライン酸39.2重量部及びジエタノールアミン8.3重量部を加え、145℃で6時間反応し、樹脂固形分の酸価が1.1KOHmg/gになったところで、キシロール209重量部及びメチルエチルケトン130重量部を加え、反応物を得た。

【0043】上記反応物とは別に、イソホロンジイソシアネート222重量部を、セロソルブアセテート222重量部に溶解し、80℃まで加熱した後、ε-カプロラクタム113重量部とセロソルブアセテート113重量部の溶液を1時間にわたって滴下しながら反応させた。滴下終了後、さらに3時間にわたり80℃に保持しながら

反応を完結させ、イソシアネート当量670g当量のブロックイソシアネートを得た。上記反応物645重量部に、得られたブロックイソシアネート33.5重量部及びセロソルブアセテート71重量部を加え、100℃で3時間反応した後、イソプロピルアルコール76重量部を加え、冷却して熱硬化性樹脂溶液を得た。

【0044】接着剤1～18の調製

上記の熱硬化性樹脂(A)と、メラミン樹脂(C)としての市販のメラミン樹脂(商品名「ズミマールM40S」、住友化学社製)と、溶剤としてのシクロヘキサノンと、上記の無水マレイン酸グラフトポリプロピレン粉末(粉末PP)とを、表2に示す配合割合で混合し、接着剤1～18を調製した。

【0045】

【表2】

13					14								
		熱硬化性 樹脂 (A)	メラミン 樹脂 (C)	シクロヘ キサノン	粉 末 P P (B)								
					A	B	C	D	E	F	G	H	I
接 着 剤	1	50.00	5.00	43.75					1.25				
	2	50.00	5.00	42.35					2.65				
	3	50.00	5.00	34.70					10.30				
	4	30.00	3.00	60.80					7.20				
	5	10.00	1.00	69.80					19.20				
	6	10.00	1.00	45.80					43.20				
	7	—	—	50.00					50.00				
	8	10.00	1.00	69.80	19.20	19.20							
	9	10.00	1.00	69.80									
	10	10.00	1.00	69.80	19.20								
	11	10.00	1.00	69.80									
	12	10.00	1.00	69.80									
	13	10.00	1.00	69.80									
	14	10.00	1.00	69.80									
	15	10.00	0.00	70.80		19.20	19.20						
	16	10.00	0.10	70.70		19.20							
	17	10.00	5.00	65.80		19.20							
	18	10.00	1.00	69.80									

【0046】ポリプロピレン被覆金属板の作製

塗布型クロメート処理を施した熔融亜鉛メッキ鋼板（厚み0.27mm）に上記の接着剤を塗布し、鋼板温度が所定の温度となるように雰囲気温度と滞留時間を調整して、所定温度に加熱された鋼板の上に接着剤塗布後直ちに上記のポリプロピレンフィルムをラミネートし、3秒後に水冷した。

【0047】評価方法

・接着性：ポリプロピレンフィルムをラミネートした鋼板に、5mm幅の十字形状のクロスカットを鋼板に達するようにポリプロピレンフィルム面に入れ、JIS K-5400の8.2エリクセン値測定方法に準じ、図4に示すように6mm押し出した。このときのフィルムの剥離状態を肉眼で観察し、フィルム剥離状態の外観により、図2に示すA～Eの評価基準により評価した。評価基準A～Eは以下の通りである。

【0048】

- A…剥離を生じない。
- B…カット部分の端から少し剥離を生じた。
- C…カット部分の端から明らかな剥離が生じた。
- D…カット部分の端から大きな剥離を生じた。

E…全体が剥離した。

【0049】また、フィルムを強制的に剥離したときの剥離の長さによっても評価した。これは、図4及び図3に示すように、押出し高さ6mmを1.2mmのピッチで5段階に区分し、図3に示すように頂点の部分からフィルムを剥離していき、どの区分の地点でフィルムが破壊（材料破壊）するかにより5～1の5段階で評価した。

【0050】また、サンプルによっては、沸水試験後の接着性についても評価した。これは、サンプルを沸騰水中に2時間浸漬させた後のものについて、上記と同様に接着性を評価したものである。

・光沢：JIS Z-8741の方法2に準じ、光の入射角と受光角を75度に設定して、光沢を測定した。

【0051】実施例1～8及び比較例1～4

表3に示すように、メルトインデックス（MI）の異なるポリプロピレン粉末を用いた接着剤を使用して、ポリプロピレン被覆金属板を上記のようにして作製し、接着性及び光沢を評価した。

【0052】

【表3】

15				16								
	比 較 例			実 施 例								比較例
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	4
鋼板温度	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
接着剤 〔粉末PP のMI〕	8 (2)	9 (6)	10 (11)	11 (23)	5 (35)	12 (51)	13 (96)	18 (38)	15 (35)	16 (35)	17 (35)	14 (123)
接着性	A0	A0	A0	A2	A4	A4	A3	A4	A4	A4	A4	A0
光 沢	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11

【0053】表3から明らかなように、本発明の範囲内にあるメルトインデックスを有するポリプロピレン粉末の接着剤を用いた実施例1～8のポリプロピレン被覆金属板は、良好な接着性を示すことがわかる。

【0054】実施例9～13及び比較例5～6

*表4に示すように、ポリプロピレン粉末の含有量が異なる接着剤を用いて、上記のようにしてポリプロピレン被覆金属板を作製し、接着性及び光沢を評価した。

【0055】

【表4】

	比較例	実施例					比較例
	5	9	10	11	12	13	6
鋼板温度	180	180	180	180	180	180	180
接着剤 (粉末PP量)	1 (5%)	2 (10%)	3 (30%)	4 (50%)	5 (80%)	6 (90%)	7 (100%)
接着性 (初期)	A0	A3	A3	A4	A4	A4	A4
(沸水)	A0	A3	A3	A4	A4	A3	A0
光沢	11	11	11	11	11	11	11

【0056】表4から明らかなように、本発明の範囲内でポリプロピレン粉末を含有した接着剤を用いた実施例9～13のポリプロピレン被覆金属板は、初期及び沸水試験後において良好な接着性を示すことがわかる。

【0057】鋼板温度の光沢に与える影響について
接着剤12（粉末PPのMI＝51、粉末PP含有量80%）を用いて、上記のようにしてポリプロピレン被覆金属板を作製し、光沢を評価した。

【0058】なお、鋼板温度はデータコレクタAM-7002（安立計器社製）を用いて測定した。図1は、鋼板温度190℃の場合の鋼板温度のラミネート工程にお※

※ける変化を示している。図1に示すように、表5に示す鋼板温度は、ラミネート工程における最高温度を意味している。図1において、A点は鋼板が加熱炉から出された時点を示し、B点は鋼板に対しポリプロピレンフィルムのラミネートを開始した時点を示し、C点は水冷を開始した時点を示している。

【0059】鋼板温度160℃、180℃、190℃、及び200℃に変化させてポリプロピレン被覆金属板を作製し、その光沢を評価した。評価結果を表5に示す。

【0060】

【表5】

鋼板温度	160℃	180℃	190℃	200℃
光沢	11	11	14	19

【0061】表5から明らかなように、鋼板温度が高くなるにつれて光沢が高くなり、意匠性が失われていることがわかる。これは、鋼板温度が上昇することにより、ポリプロピレンフィルム表面に施したエンボス加工による凹凸が熔融することにより、光沢が高くなったものと考えられる。

【0062】

【発明の効果】以上のように、本発明の接着剤組成物を用いてポリプロピレンを金属板に接合しポリプロピレン被覆金属板を製造することにより、低温プロセスで強固

に接着したポリプロピレン被覆金属板を得ることができ。従って、意匠が施されたポリプロピレンフィルムを接合する場合には、意匠性を損なうことなく良好な接着性を有するポリプロピレン被覆金属板を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

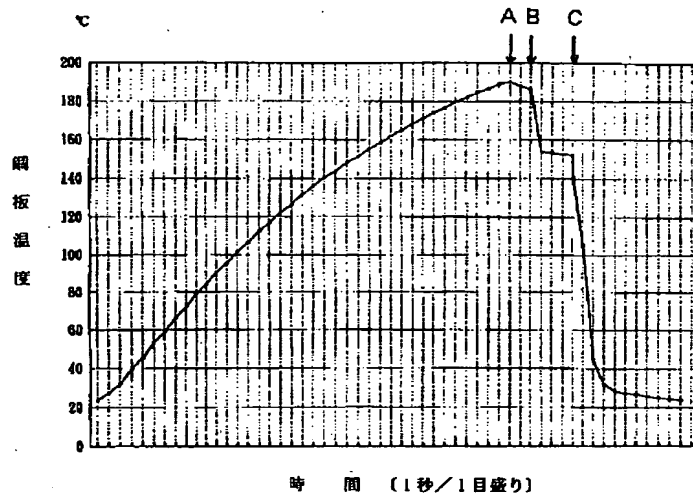
【図1】図1は、本発明の実施例におけるラミネート工程での鋼板温度の変化を示す図。

【図2】実施例における接着性評価の試験方法を説明するための平面図。

17

【図3】実施例における接着性評価の試験方法を説明するための平面図。

【図1】



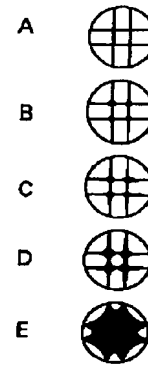
【図4】



18

【図4】実施例における接着性評価の試験方法を説明するための側面図。

【図2】



【図3】

